

JP2004/017364

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.12.2004

01.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日  
Date of Application:

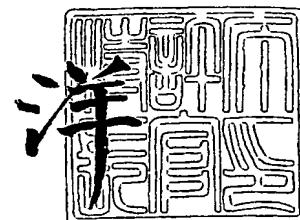
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 9 6 1 8 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 9 6 1 8 7 ]

出 願 人            日 立 マ ク セ ル 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 2 1 0 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 R8431  
【提出日】 平成15年11月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 4/86  
H01M 8/10

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
【氏名】 柏野 博志

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
【氏名】 西原 昭二

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
【氏名】 有島 康夫

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
【氏名】 柴田 進介

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
【氏名】 中村 新吾

【特許出願人】  
【識別番号】 000005810  
【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

【代理人】  
【識別番号】 110000040  
【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
【代表者】 池内 寛幸  
【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 139757  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0112077

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質とを備えた液体燃料電池用発電素子であって、

前記正極および前記負極が、それぞれ厚さ  $20\ \mu\text{m}$  以上の触媒層を含み、

前記触媒層の細孔径  $0.3 \sim 2.0\ \mu\text{m}$  の細孔容積が、全細孔容積に対して 4 % 以上であることを特徴とする液体燃料電池用発電素子。

**【請求項 2】**

前記触媒層が、白金、白金-鉄合金、白金-ニッケル合金、白金-コバルト合金、白金-錫合金、白金-ルテニウム合金、および白金-金合金から選ばれる少なくとも一つを触媒として含む請求項 1 に記載の液体燃料電池用発電素子。

**【請求項 3】**

前記触媒が、導電性物質に担持されている請求項 2 に記載の液体燃料電池用発電素子。

**【請求項 4】**

前記導電性物質が、炭素粉末である請求項 3 に記載の液体燃料電池用発電素子。

**【請求項 5】**

酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質と、液体燃料とを備えた液体燃料電池であって、

前記正極および前記負極が、それぞれ厚さ  $20\ \mu\text{m}$  以上の触媒層を含み、

前記触媒層の細孔径  $0.3 \sim 2.0\ \mu\text{m}$  の細孔容積が、全細孔容積に対して 4 % 以上であることを特徴とする液体燃料電池。

**【請求項 6】**

前記液体燃料が、メタノール水溶液である請求項 5 に記載の液体燃料電池。

**【請求項 7】**

請求項 1 に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法であって、

触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を溶媒に分散させる工程と、

前記溶媒を除去して、前記材料を凝集させて複合粒子を形成する工程と、

前記複合粒子を粉砕する工程と、

を含むことを特徴とする液体燃料電池用発電素子の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 1 に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法であって、

触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を造粒することにより複合粒子を形成する工程を含むことを特徴とする液体燃料電池用発電素子の製造方法。

**【請求項 9】**

前記触媒が、白金、白金-鉄合金、白金-ニッケル合金、白金-コバルト合金、白金-錫合金、白金-ルテニウム合金、および白金-金合金から選ばれる少なくとも一つである請求項 7 または 8 に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。

**【請求項 10】**

前記触媒が、導電性物質に担持されている請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。

**【請求項 11】**

前記導電性物質が、炭素粉末である請求項 10 に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】液体燃料電池用発電素子およびそれを用いた液体燃料電池、並びにその液体燃料電池用発電素子の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液体燃料電池に関し、特にその液体燃料電池用発電素子およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、パソコン、携帯電話などのコードレス機器の普及に伴い、その電源である二次電池はますます小型化、高容量化が要望されている。現在、エネルギー密度が高く、小型軽量化が図れる二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化されており、ポータブル電源として需要が増大している。しかし、使用されるコードレス機器の種類によっては、このリチウム二次電池では未だ十分な連続使用時間を保証する程度までには至っていない。

## 【0003】

このような状況の中で、上記要望に応え得る電池として、液体燃料を直接電池の反応に利用する直接メタノール型燃料電池（DMFC）と、水素を電池の反応に利用する固体高分子型燃料電池（PEFC）がある。DMFCは主としてポータブル電源として開発されており、PEFCは主として自動車用電源や家庭用分散型電源として注目されている。

## 【0004】

DMFCとPEFCとは、ともにほぼ同じ材料でその発電素子が構成されている。具体的には、正極の触媒には例えばPtを担持した高比表面積のカーボンなどが用いられ、固体電解質には例えばプロトン伝導性固体高分子膜などが用いられ、負極の触媒には例えばPtRu合金を担持した高比表面積のカーボンなどが用いられている。なお、PEFCの負極の触媒としてはPtが最も優れているが、水素燃料中に若干含まれるCOによる被毒を抑制するためにPtRu合金が使用されている。ここで、両者が最も大きく異なる点は、PEFCには燃料である水素をメタノール、ガソリンまたは天然ガスなどから製造するための改質器が必要なのに対し、DMFCには必要ないことである。そのためDMFCはコンパクト化が可能であり、近年ポータブル電源として注目されている。

## 【0005】

しかし、PEFCに比べてDMFCの出力密度はかなり低いのが現状である。その原因の一つは、負極でメタノールを酸化する際に必要な触媒の能力が十分でないことである。現在使用されている最も優れた負極の触媒は、PEFCでも用いられているPtRu合金である。DMFCでは、このPtRu合金をカーボンに担持した触媒をPEFCに比べて大量に使用することにより、その低い触媒能力をある程度は補っている。具体的な電極面積当たりの触媒量としては、PEFCが0.01~0.3mg/cm<sup>2</sup>であるのに対して、DMFCでは0.5~20mg/cm<sup>2</sup>としている。

## 【0006】

さらに、DMFCでは、正極でも同様に大量に触媒が必要になる。これは、メタノールが固体高分子膜を透過して正極に達することに起因する。即ち、正極に達したメタノールは正極触媒上で酸素との燃焼反応を起こすため、正極での本来の電池反応である酸素還元反応に利用できる触媒が減少することになる。従って、正極でも本来の酸素還元反応に必要な触媒量より多くの触媒を使用しなければならない。このためDMFCではPEFCに比べて大量の触媒が正極にも必要になる。なお、PEFCでも水素の透過が起こっているが、その量は微量でありDMFCに比べて影響は極めて小さい。

## 【0007】

このように、DMFCではPEFCに比べて触媒を多く使用しているにもかかわらず、未だに満足のいく出力密度が得られていない。今後さらにDMFCの出力密度の向上を達成するためには、触媒の利用率を向上させるための電極構造を検討しなければならない。具体的には、空気（酸素）やメタノールが電極内部の各反応場へ到達するための細孔構造

の最適化が必要である。

【0008】

一方、PEFCの触媒層内の細孔構造の最適化技術としては、従来より種々の提案がなされている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照。）。特許文献1では、塗布した触媒層内の固体高分子電解質溶液を湿式凝固させ、触媒層の細孔径を $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ に分布させて、最適化している。また、特許文献2では、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒子または $10 \sim 100 \text{nm}$ のゾル粒子を添加して、触媒層の平均細孔径を $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、細孔容積を $0.1 \sim 1.5 \text{cm}^3/\text{g}$ とする構造を採用して最適化している。その他に、触媒層の細孔径に注目した電極作製方法の例としては、特許文献3では $0.04 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、特許文献4では $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特許文献5では $0.5 \mu\text{m}$ 以下、特許文献6では $0.06 \sim 1 \mu\text{m}$ をそれぞれ細孔径の最適値としている。

【特許文献1】特開2000-353528号公報

【特許文献2】特開2001-202970号公報

【特許文献3】特開平8-88007号公報

【特許文献4】特開2002-110202号公報

【特許文献5】特開2002-134120号公報

【特許文献6】特開2003-151564号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、DMFCでは前述の通りPEFCよりも大量の触媒が使用されており、PEFCに比べて触媒層が厚くなっている。そのため、触媒層の内部まで空気（酸素）やメタノールを到達させるためには、DMFCの触媒層の細孔は、PEFCの触媒層の細孔と比較して大きくなければならない。一方で触媒層が厚いDMFCでは、触媒層の細孔が大きすぎると電子伝導性およびイオン伝導性が著しく低下してしまう。このため、PEFCの触媒層内の細孔構造の最適化技術として提案されている前述の特許文献1～6の技術をDMFCにそのまま適用しても、十分な出力密度が得られない。

【0010】

このように、DMFCの触媒層の細孔構造は、PEFCとは異なる独自の最適化技術が必要となるが、現状では未だにその最適化技術は提案されていない。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の液体燃料電池用発電素子は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質とを備えた液体燃料電池用発電素子であって、前記正極および前記負極がそれぞれ厚さ $20 \mu\text{m}$ 以上の触媒層を含み、前記触媒層の細孔径 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上であることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の液体燃料電池は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質と、液体燃料とを備えた液体燃料電池であって、前記正極および前記負極がそれぞれ厚さ $20 \mu\text{m}$ 以上の触媒層を含み、前記触媒層の細孔径 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上であることを特徴とする。

【0013】

また、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法は、上記液体燃料電池用発電素子の製造方法であって、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を溶媒に分散させる工程と、前記溶媒を除去して、前記材料を凝集させて複合粒子を形成する工程と、前記複合粒子を粉砕する工程とを含むことを特徴とする。

【0014】

また、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法は、上記液体燃料電池用発電素子の製造方法であって、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を造粒することにより複合粒子を形成する工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、触媒層内の細孔構造を最適化することにより、電子伝導性およびイオン伝導性を低下させることなく、空気（酸素）やメタノールが電極内部の各反応場へ到達しやすくし、触媒能力が十分に発揮され、出力密度の高い液体燃料電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

先ず、本発明の液体燃料電池用発電素子の実施の形態について説明する。本発明の液体燃料電池用発電素子の一例は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、上記正極と上記負極との間に配置された固体電解質とを備え、上記正極および上記負極がそれぞれ厚さ  $20\mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $40\mu\text{m}$  以上の触媒層を含み、上記触媒層の細孔径  $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$  の細孔容積が、全細孔容積に対して  $4\%$  以上、より好ましくは  $8\%$  以上であることを特徴とする。

【0017】

触媒層の細孔径  $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$  の細孔容積が、全細孔容積に対して  $4\%$  以上とすることにより、電子伝導性およびイオン伝導性を低下させることなく、正極であれば空気（酸素）が、負極であればメタノールが、それぞれの電極内部の各反応場へ到達しやすくなり、それぞれの触媒能力が十分発揮され、出力密度の高い液体燃料電池用発電素子を提供できる。

【0018】

上記細孔容積の割合の上限値については、 $40\%$  以下が好ましい。 $40\%$  を超えると触媒層の作製が困難となるからである。

【0019】

触媒層の厚さを  $20\mu\text{m}$  以上としたのは、前述した DMFC の特有の問題を解決するために触媒量を大量に保持するためである。現状の触媒を使用する限り、触媒層の厚さが  $20\mu\text{m}$  を下回ると十分な出力密度が得られない。本実施形態の液体燃料電池用発電素子では、このように触媒層が厚くても、上述のように出力密度の高い液体燃料電池用発電素子を提供できる。

【0020】

また、本実施形態の液体燃料電池用発電素子は、正極と、負極と、固体電解質とが、電極・電解質一体化物を形成し、複数の電極・電解質一体化物が同一平面上に配置されていることが好ましい。電池の厚さを薄くすることが可能となるからである。

【0021】

負極は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層と、触媒を担持した炭素粉末、プロトン伝導性物質およびフッ素樹脂バインダからなる触媒層とを積層して構成される。

【0022】

負極はメタノールなどの液体燃料を酸化する機能を有しており、その触媒には、例えば、白金微粒子や、鉄、ニッケル、コバルト、錫、ルテニウム、金などと白金との合金微粒子などが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

触媒の担体である炭素粉末は、例えば BET 比表面積が  $10\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径が  $20\sim 100\text{nm}$  のカーボンブラックなどが用いられる。この炭素粉末に上記触媒を例えばコロイド法を用いて担持する。炭素粉末と触媒の重量比は、炭素粉末  $100$  重量部に対し、触媒を  $5$  重量部～ $400$  重量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分な触媒活性が得られ、また触媒の粒子径が大きくなりすぎず、触媒活性が低下しないからである。

【0024】

プロトン伝導性物質としては、例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂、スルホン化ポリイミド樹脂などのスルホン酸基を有する樹脂を用いることができるが、これらに限定されるものではない。このようなプロトン伝導性物質の含有量は、触媒担持炭素粉末 100 重量部に対し、2 重量部～200 重量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分なプロトン伝導性が得られ、また電気抵抗が大きくなり、電池性能が低下しないからである。

#### 【0025】

また、フッ素樹脂バインダとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (E/TFE)、ポリビニリデンフルオライド (PVDF) およびポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。フッ素樹脂バインダの含有量は、触媒担持炭素粉末 100 重量部に対し、0.01 重量部～100 重量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分な結着性が得られ、また電気抵抗が大きくなり、電池性能が低下しないからである。

#### 【0026】

正極は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層と、触媒を担持した炭素粉末、プロトン伝導性物質およびフッ素樹脂バインダからなる触媒層とを積層して構成される。正極は、酸素を還元する機能を有しており、上記負極とほぼ同様に構成することができる。

#### 【0027】

固体電解質は、電子伝導性を持たずプロトンを輸送することが可能な材料により構成される。例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜、具体的には、デュポン社製の“ナフィオン” (商品名)、旭硝子社製の“フレミオン” (商品名)、旭化成工業社製の“アシプレックス” (商品名) などにより固体電解質を構成することができる。その他では、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂膜、スルホン化ポリイミド樹脂膜、硫酸ドーブポリベンズイミダゾール膜などからも構成することができる。

#### 【0028】

次に、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法の実施の形態について説明する。本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法の一例は、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を溶媒に分散させる工程と、上記溶媒を除去して、上記材料を凝集させて複合粒子を形成する工程と、上記複合粒子を粉砕する工程とを含むことを特徴とする。

#### 【0029】

また、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法の他の一例は、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を混合して造粒することにより複合粒子を形成する工程とを含むことを特徴とする。

#### 【0030】

上記複合粒子を形成することにより、触媒層に含まれる材料粒子の粒子径の制御が容易となり、触媒層の細孔径 0.3～2.0  $\mu\text{m}$  の細孔容積を、全細孔容積に対して 4% 以上とすることが容易となる。

#### 【0031】

複合粒子の具体的な形成方法としては、貴金属触媒を担持した炭素粉末とプロトン伝導性樹脂とを低級飽和一価アルコール水溶液 (溶媒) に分散し、この分散液の溶媒を除去して凝集させ、その後に粉砕することによって複合粒子を形成する方法や、貴金属触媒を担持した炭素粉末とプロトン伝導性樹脂とを混合して造粒することによって複合粒子を形成する方法などが好適に用いられる。この造粒としては、転動造粒、振動造粒、混合造粒、解砕造粒、転動流動造粒、スプレードライ法による造粒などが採用できる。

#### 【0032】

その他に、触媒層の細孔径 0.3～2.0  $\mu\text{m}$  の細孔容積を、全細孔容積に対して 4% 以上とする方法 (空孔の分布を制御する方法) としては、触媒を担持した炭素粉末に比べ

て相対的に大きな無機粒子や繊維状物質を添加する方法もある。例えば、黒鉛、アルミナ、シリカ、チタニアなどの無機粒子、ナイロン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリプロピレンなどの有機繊維などを添加することにより、空孔分布の制限が可能である。

#### 【0033】

次に、前述の材料を用いて燃料電池用発電素子を作製する方法について具体的に説明する。まず、上記触媒を担持した炭素粉末、プロトン伝導性物質、およびフッ素樹脂バインダを、水と低級飽和一価アルコールからなる溶媒中に均一に分散する。このとき固形分量は分散液の全重量に対して1~70重量%が好ましい。1重量%未満では十分な粘性が得られず、作業性が悪く、70重量%を超えると粘性が高くなりすぎて、作業性が悪くなるからである。分散は、例えば、ボールミル、ジェットミル、超音波分散機などを用いて行うことが出来るが、これらに限定されない。

#### 【0034】

次に、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去する。これにより固形分が凝集して複合粒子が形成される。その後、この複合粒子を所定の粒子サイズにするために粉碎する。粒子サイズは0.1~3000 $\mu$ mが好ましい。0.1 $\mu$ m未満では電極作製後の空孔サイズが小さくなってしまい、空気(酸素)、またはメタノールの拡散性が低下してしまう。3000 $\mu$ mを超えると空孔サイズが大きくなりすぎて、電極の電子伝導性やイオン伝導性が低下してしまう。粉碎方法は、例えば、ローラーミル、ハンマーミル、ボールミル、オングミルなどを用いて行なうことが出来るが、これらに限定されない。次に、粉碎した複合粒子を水と低級飽和一価アルコールとの混合液中で均一に分散してスラリーとする。このとき固形分量は分散液の全重量に対して1~70重量%が好ましい。1重量%未満では十分な粘性が得られず、作業性が悪く、70重量%を超えると粘性が高くなりすぎて、作業性が悪くなるからである。このとき分散は、凝集した複合粒子が再び崩れない程度に行う。分散は、例えば、ボールミル、ジェットミル、超音波分散機などを用いて行うことが出来るが、これらに限定されない。

#### 【0035】

その後、上記で得られたスラリーを、多孔性の炭素材料からなる拡散層に塗布して乾燥する。続いて熱プレスを行うことで、バインダが溶融結着し、電極が形成される。熱プレスの温度は、バインダの種類によって異なるが、使用するバインダのガラス転移点以上、ガラス転移点を20℃上回る温度以下に設定することが好ましい。プレスの圧力は3~50MPaが好ましい。3MPa未満では電極の成形が十分でなく、50MPaを超えると電極内のポアがつぶれてしまい、電池性能が低下するからである。

#### 【0036】

続いて、この電極の触媒層が固体電解質に接するように、電極で固体電解質を挟持し、熱プレスで圧着して電極・電解質一体化物を作製する。熱プレスの温度は、100~180℃に設定することが好ましい。プレスの圧力は3~50MPaが好ましい。100℃未満、3MPa未満では電極の形成が十分でなく、180℃および50MPaを超えると電極内のポアがつぶれてしまい、電池性能が低下するからである。

#### 【0037】

次に、本発明の液体燃料電池の実施の形態を図面に基づき説明する。図1は、本発明の液体燃料電池の一例を示す断面図である。正極8は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層8aと、触媒を担持した炭素粉末を含む触媒層8bとを積層して構成される。

#### 【0038】

固体電解質10は、電子伝導性を持たずプロトンを輸送することが可能な材料により構成される。

#### 【0039】

負極9は、拡散層9aと触媒層9bとからなり、燃料からプロトンを生成する機能、即ち燃料を酸化する機能を有しており、例えば、上記正極と同様に構成することができる。

#### 【0040】

正極8、負極9および固体電解質10は、積層されて電極・電解質一体化物を構成して



いる。即ち、電極・電解質一体化物は、正極 8 と、負極 9 と、正極 8 と負極 9 との間に設けられた固体電解質 10 とから構成されている。また、上記電極・電解質一体化物は同一電池容器内の同一平面上に複数個備えられている。

#### 【0041】

負極 9 の固体電解質 10 と反対側には液体燃料 4 を貯蔵する燃料タンク 3 が隣接して設けられている。液体燃料 4 としては、例えば、メタノール水溶液、エタノール水溶液、ジメチルエーテル、水素化ホウ素ナトリウム水溶液、水素化ホウ素カリウム水溶液、水素化ホウ素リチウム水溶液などが用いられる。燃料タンク 3 は、例えば、PTFE、硬質ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの樹脂や、ステンレス鋼などの耐食性金属から構成されている。ただし、燃料タンク 3 を金属で構成する際には、同一電池容器内に配置されているそれぞれの負極同士が電氣的に短絡しないように絶縁体を導入する必要がある。燃料タンク 3 の負極 9 と接する部分には燃料供給孔 3a が設けられており、この部分から液体燃料 4 が負極 9 へと供給される。また、液体燃料 4 を含浸して保持し且つ負極 9 に液体燃料 4 を供給する燃料吸い上げ材 5 が、負極 9 と接する箇所を含む燃料タンク 3 の内部に設けられている。これにより、液体燃料 4 が消費されても、液体燃料 4 と負極 9 との接触が維持されるため、液体燃料 4 を最後まで使い切ることができる。燃料吸い上げ材 5 としてはガラス繊維を用いることができるが、液体燃料 4 の含浸によって寸法が余り変化せず、化学的にも安定なものであれば他の材料を用いてもよい。

#### 【0042】

正極 8 の固体電解質 10 と反対側にはカバー板 2 が設けられており、カバー板 2 の正極 8 と接する部分には空気孔 1 が設けられている。これにより、空気孔 1 を通して大気中の酸素が正極 8 と接することになる。カバー板 2 の端部には、カバー板 2 と燃料タンク 3 を貫通する構造を持つ気液分離孔兼燃料充填口 6b が設けられている。この気液分離孔兼燃料充填口 6b の燃料タンク 3 と反対側には脱着可能な気液分離膜 6a が設けられている。この気液分離膜 6a は細孔を持つ PTFE 製シートからなり、放電反応で生成した二酸化炭素などを、液体燃料 4 を漏液させることなく燃料タンク 3 から放出させることができる。また、気液分離膜 6a を脱着可能とすることで、液体燃料 4 を補充する時の充填口ともなる。気液分離孔兼燃料充填口 6b、カバー板 2 および空気孔 1 は、例えば、燃料タンク 3 と同様の材料から構成されている。

#### 【0043】

正極 8 の固体電解質 10 と反対側の、正極 8 と接する箇所から、隣接する電極・電解質一体化物の負極 9 の固体電解質 10 と反対側の、負極 9 と接する箇所に渡って集電体 7 が設置されており、正極 8 と隣接する電極・電解質一体化物の負極 9 は電氣的に接続されている。集電体 7 は隣接する電極・電解質一体化物を電氣的に直列に接続する役割を持ち、同一電池容器内に並べられた全ての電極・電解質一体化物は集電体 7 によって電氣的に直列に接続される。集電体 7 は、例えば、白金、金などの貴金属や、ステンレス鋼などの耐食性金属、またはカーボンなどから構成されている。

#### 【実施例】

##### 【0044】

次に、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

##### 【0045】

###### (実施例 1)

以下のようにして、図 1 と同様の構造の液体燃料電池を作製した。

##### 【0046】

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラック EC”（商品名）を 50 重量部、平均粒子径 3 nm の白金微粒子を 50 重量% 担持した平均粒子径 5  $\mu$ m の白金担持カーボンを 7 重量部、エレクトロケム (Electrochem) 社製のプロトン伝電性物質“ナフィオン (Nafion)”（商品名、固形分濃度 5 重量%）を 86 重量部、および水を 7 重量部、を超音波分散機で均一に混合分散

し、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで200rpmの回転数で1時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。

#### 【0047】

次に、得られた複合粒子10重量部を、水89重量部と1-プロパノール1重量部に加え、攪拌機を用いて100rpmの回転数で1分攪拌して、複合粒子が分散したスラリーを得た。得られたスラリーを固体電解質であるデュポン社製の“ナフィオン117”（商品名、厚さ $180\mu\text{m}$ ）の片面に白金量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

#### 【0048】

負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3nmの白金ルテニウム合金（合金重量比1:1）微粒子を50重量%担持した平均粒子径 $3\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで200rpmの回転数で1時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径 $9\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。次に、この複合粒子を用いて、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布した以外は、上記正極と同様にして負極の触媒層を形成した。

#### 【0049】

次に、正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層を $120^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$ の条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに $10\text{cm}^2$ とした。

#### 【0050】

得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは $52\mu\text{m}$ 、負極の触媒層の厚さは $50\mu\text{m}$ であった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ9310”（商品名）で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径 $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ の細孔容積は、全細孔容積に対して10%であった。

#### 【0051】

なお、拡散層としては厚さ $400\mu\text{m}$ のカーボクロスを用いた。また、正極の固体電解質と反対側に設けられているカバー板および燃料タンクは、ステンレス（SUS316）に絶縁性の塗膜として日本ペイント社製のフェノール樹脂系塗料“マイカスA”（商品名）を塗布したもので構成した。正極集電体は厚さ $10\mu\text{m}$ の金製のシートからなり、エポキシ樹脂を用いて正極と接着した。液体燃料としては、5重量%のメタノール水溶液を用いた。負極集電体は正極集電体と同様の材質で構成した。気液分離膜は細孔を持つPTFE製の膜から構成した。

#### 【0052】

##### （実施例2）

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラックEC”（商品名）を50重量部、平均粒子径3nmの白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、エレクトロケム（Electrochem）社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン（Nafion）”（商品名、固形分濃度5重量%）を86重量部、および水を7重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで50rpmの回転数で10分処理して粉碎した。その結果、平均粒子径 $120\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。得られた複合粒子を白金量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように秤量・配置して、 $16\text{MPa}$ の圧力で加圧成形して正極の触媒層を形成した。

#### 【0053】

負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3 nmの白金ルテニウム合金（合金重量比1:1）微粒子を50重量%担持した平均粒子径3  $\mu$ mの白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで50 rpmの回転数で10分処理して粉碎した。その結果、平均粒子径110  $\mu$ mの複合粒子が得られた。得られた複合粒子を白金ルテニウム量が3.0 mg/cm<sup>2</sup>になるように秤量・配置して、16 MPaの圧力で加圧成形して負極の触媒層を形成した。

#### 【0054】

次に、正極の触媒層および負極の触媒層で、固体電解質であるデュボン社製の“ナフィオン117”（商品名、厚さ180  $\mu$ m）を挟み、120℃、10 MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。

#### 【0055】

得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは70  $\mu$ m、負極の触媒層の厚さは75  $\mu$ mであった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ9310”（商品名）で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径0.3~2.0  $\mu$ mの細孔容積は、全細孔容積に対して15%であった。

#### 【0056】

なお、上記以外は実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

#### 【0057】

##### （実施例3）

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラックEC”（商品名）を50重量部、平均粒子径3 nmの白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径5  $\mu$ mの白金担持カーボンを7重量部、エレクトロケム（Electrochem）社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン（Nafion）”（商品名、固形分濃度5重量%）を86重量部、および水を7重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒子径30  $\mu$ mの複合粒子が得られた。

#### 【0058】

次に、得られた複合粒子10重量部を、水89重量部と1-プロパノール1重量部に加え、攪拌機を用いて100 rpmの回転数で1分攪拌して、複合粒子が分散したスラリーを得た。得られたスラリーを固体電解質であるデュボン社製の“ナフィオン117”（商品名、厚さ180  $\mu$ m）の片面に白金量が3.0 mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

#### 【0059】

負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3 nmの白金ルテニウム合金（合金重量比1:1）微粒子を50重量%担持した平均粒子径3  $\mu$ mの白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒子径28  $\mu$ mの複合粒子が得られた。次に、この複合粒子を用いて、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が3.0 mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布した以外は、上記正極と同様にして負極の触媒層を得た。

#### 【0060】

次に、正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層を120℃、10 MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。

#### 【0061】

得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは60  $\mu$ m、負極の触媒層の厚さは62  $\mu$ mであった。得られた電極・電解質一体化

物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ 9310”（商品名）で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径  $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$  の細孔容積は、全細孔容積に対して 13% であった。

【0062】

なお、上記以外は実施例 1 と同様にして液体燃料電池を作製した。

【0063】

（比較例 1）

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラック EC”（商品名）を 50 重量部、平均粒子径  $3 \text{ nm}$  の白金微粒子を 50 重量% 担持した平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  の白金担持カーボンを 7 重量部、エレクトロケム（Electrochem）社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン（Nafion）”（商品名、固形分濃度 5 重量%）を 86 重量部、および水を 7 重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーを固体電解質であるデュポン社製の“ナフィオン 117”（商品名、厚さ  $180 \mu\text{m}$ ）の片面に白金量が  $3.0 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

【0064】

負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記“ケッチェンブラック EC”を 50 重量部、平均粒子径  $3 \text{ nm}$  の白金ルテニウム合金（合金重量比 1:1）微粒子を 50 重量% 担持した平均粒子径  $3 \mu\text{m}$  の白金担持カーボンを 7 重量部、上記“ナフィオン”を 86 重量部、および水を 7 重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーを、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が  $3.0 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に負極の触媒層を形成した。

【0065】

次に、正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層を  $120^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ MPa}$  の条件で 3 分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。

【0066】

得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは  $80 \mu\text{m}$ 、負極の触媒層の厚さは  $90 \mu\text{m}$  であった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ 9310”（商品名）で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径  $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$  の細孔容積は、全細孔容積に対して 2.5% であった。

【0067】

なお、上記以外は実施例 1 と同様にして液体燃料電池を作製した。

【0068】

（比較例 2）

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラック EC”（商品名）を 50 重量部、平均粒子径  $3 \text{ nm}$  の白金微粒子を 50 重量% 担持した平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  の白金担持カーボンを 7 重量部、エレクトロケム（Electrochem）社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン（Nafion）”（商品名、固形分濃度 5 重量%）を 86 重量部、および水を 7 重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで  $300 \text{ rpm}$  の回転数で 6 時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径  $2.5 \mu\text{m}$  の複合粒子が得られた。

【0069】

次に、得られた複合粒子 10 重量部を、水 89 重量部と 1-プロパノール 1 重量部とに加え、攪拌機を用いて  $100 \text{ rpm}$  の回転数で 1 分攪拌して、複合粒子が分散したスラリーを得た。得られたスラリーを固体電解質であるデュポン社製の“ナフィオン 117”（商品名、厚さ  $180 \mu\text{m}$ ）の片面に白金量が  $3.0 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

## 【0070】

負極の触媒層は以下のようにして作製した。先ず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3nmの白金ルテニウム合金（合金重量比1:1）微粒子を50重量%担持した平均粒子径3 $\mu$ mの白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、を超音波分散機で均一に混合分散し、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで300rpmの回転数で6時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径2.5 $\mu$ mの複合粒子が得られた。次に、この複合粒子を用いて、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が3.0mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布した以外は、上記正極と同様にして負極の触媒層を形成した。

## 【0071】

次に、正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層を120℃、10MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。

## 【0072】

得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは36 $\mu$ m、負極の触媒層の厚さは38 $\mu$ mであった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ9310”（商品名）で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径0.3~2.0 $\mu$ mの細孔容積は、全細孔容積に対して2.7%であった。

## 【0073】

なお、上記以外は実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

## 【0074】

以上のように作製した液体燃料電池を室温（25℃）下で電極単位面積当たり20mAを印加したときの出力を測定した。その結果を表1に示す。

## 【0075】

【表1】

	出力 (mW/cm <sup>2</sup> )
実施例1	55
実施例2	48
実施例3	53
比較例1	30
比較例2	27

## 【0076】

表1から明らかなように、実施例1~実施例3は、比較例1および比較例2に比べて出力が高いことが分かる。これは、実施例1~実施例3では、触媒層内の細孔構造が最適化されているためと考えられる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0077】

以上説明したように本発明の液体燃料電池用発電素子を用いた液体燃料電池は、触媒の性能を十分に発揮でき、これまでにない高い発電効率を得られ、液体燃料電池を小型化、高容量化できる。このため、この液体燃料電池をパソコン、携帯電話などのコードレス機器の電源に使用することで、コードレス機器の小型化、軽量化を図ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0078】

【図1】本発明の液体燃料電池の一例を示す断面図である。

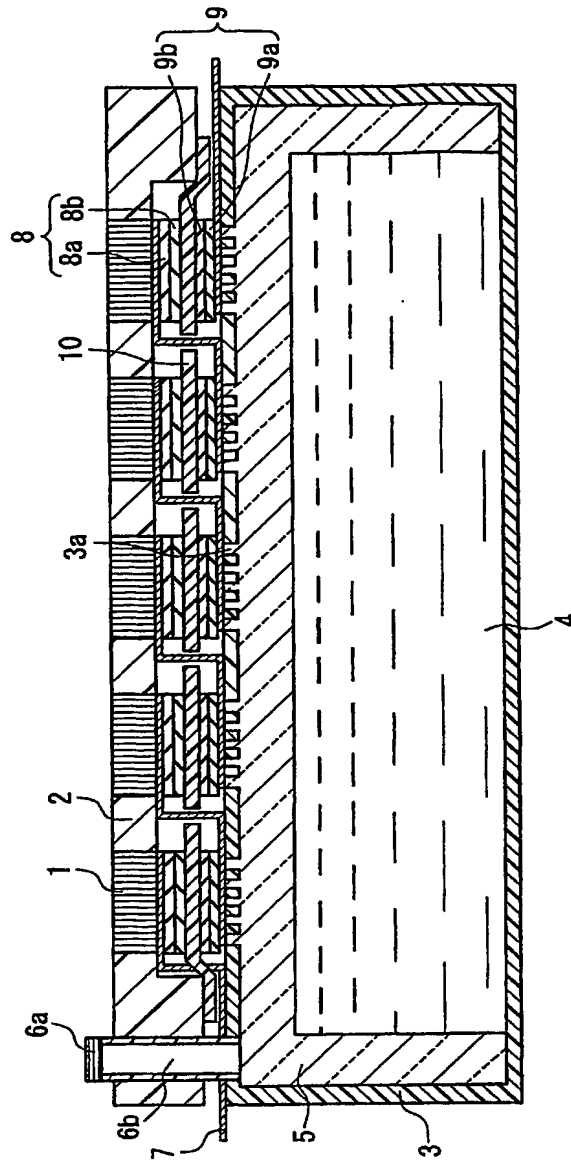
## 【符号の説明】

## 【0079】

- 1 空気孔
- 2 カバー板

- 3 燃料タンク
- 3 a 燃料供給孔
- 4 液体燃料
- 5 燃料吸い上げ材
- 6 a 気液分離膜
- 6 b 気液分離孔兼燃料充填口
- 7 集電体
- 8 正極
- 8 a 拡散層
- 8 b 触媒層
- 9 負極
- 9 a 拡散層
- 9 b 触媒層
- 10 固体電解質

【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒層内の細孔構造が最適化されて触媒能力が十分に発揮される出力密度の高い液体燃料電池を提供する。

【解決手段】 酸素を還元する正極 8 と、燃料を酸化する負極 9 と、正極 8 と負極 9 との間に配置された固体電解質 10 と、液体燃料 4 とを備えた液体燃料電池であって、正極 8 および負極 9 がそれぞれ厚さ  $20\ \mu\text{m}$  以上の触媒層 8b、9b を含み、触媒層 8b、9b の細孔径  $0.3\sim 2.0\ \mu\text{m}$  の細孔容積が、全細孔容積に対して 4 % 以上である液体燃料電池とする。

【選択図】 図 1



特願 2003-396187

出願人履歴情報

識別番号 [000005810]

1. 変更年月日	2002年 6月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
氏 名	日立マクセル株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017364

International filing date: 22 November 2004 (22.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-396187  
Filing date: 26 November 2003 (26.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**